

**WEST****End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L8: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 10, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-502525

DERWENT-WEEK: 199946

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Detergent for washing semiconductor, metallic and glass parts - containing organosiloxane oligomer having branched structure

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

DOW CORNING TORAY SILICONE

CODE

DOWO

PRIORITY-DATA: 1998JP-0038059 (February 4, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 11217584 A

August 10, 1999

005

C11D001/82

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 11217584A

February 4, 1998

1998JP-0038059

INT-CL (IPC): B08 B 3/08; C08 L 83/04; C11 D 1/82; C11 D 10/02; C23 G 5/032; C11 D 1/82; C11 D 3/43; C11 D 10/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11217584A

BASIC-ABSTRACT:

Detergent includes (i) an organosiloxane oligomer having the formula (1):  $\text{RSi}[(\text{OSiR}_2)_x\text{R}]_3$  R and R<sub>2</sub> = substituted or non-substituted monovalent hydrocarbon group, and x = 1 to 3; and (ii) organosiloxane oligomer of formula (2):  $\text{Si}[(\text{OSiR}_2)_y\text{R}]_4$  R and R<sub>2</sub> = substituted or non-substituted monovalent hydrocarbon group, and y = 1 to 3 except that R = chlorinated hydrocarbon group is excluded.

USE - The detergent is used for washing electronic parts, semiconductor parts, metallic parts, glass parts, etc.

ADVANTAGE - Since the organosiloxane oligomer-based detergent has a low polymerization degree and a branched structure, its surface tension is low so that it can exhibit excellent washing power and effectively remove contaminants and especially oily contaminants present in fine gaps.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: DETERGENT WASHING SEMICONDUCTOR METALLIC GLASS PART CONTAIN OLIGOMER  
BRANCH STRUCTURE

DERWENT-CLASS: A97 D25 E11 G04 L03 M12 P43 U11

CPI-CODES: A06-A00E; A12-W12A; A12-W12B; D11-B11; D11-D01B; D11-D01C; E05-E;  
G04-B08; L04-C26; M12-A01;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-217584

(43)公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	F I
C 1 1 D 1/82		C 1 1 D 1/82
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08
C 1 1 D 10/02		C 1 1 D 10/02
C 2 3 G 5/032		C 2 3 G 5/032
// C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-38059	(71)出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(22)出願日	平成10年(1998) 2月4日	(72)発明者	小林 秀樹 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部部内
		(72)発明者	正富 亨 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部部内
		(74)代理人	弁理士 久保田 芳春

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オルガノシロキサン系洗浄剤および洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 表面張力が低く洗浄性、液切り洗浄性に優れたオルガノシロキサンオリゴマー系の洗浄剤およびそれを用いる洗浄方法を提供する。

【解決手段】 一般式： $\text{RSi}\{(\text{OSiR}_2)_x\text{R}\}_3$  (式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、xは1～3の整数である。)で表されるオルガノシロキサンオリゴマー、および、一般式： $\text{Si}\{(\text{OSiR}_2)_y\text{R}\}_4$  (式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、yは1～3の整数である。)で表されるオルガノシロキサンオリゴマーから選ばれた少なくとも1種のオルガノシロキサンオリゴマーからなることを特徴とする洗浄剤、また、このオルガノシロキサンオリゴマーと炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、およびエステル系溶剤から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と混合物であることを特徴とする洗浄剤、および、洗浄対象物を上記洗浄剤で洗浄後、該洗浄剤を除去することを特徴とする洗浄方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1):  $\text{RSi}\{(\text{OSiR}_2)\text{xR}\}_3$  (式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、xは1~3の整数である。) で表されるオルガノシロキサンオリゴマー、および、一般式(2):  $\text{Si}\{(\text{OSiR}_2)\text{yR}\}_4$  (式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、yは1~3の整数である。) で表されるオルガノシロキサンオリゴマーからなる群から選ばれるオルガノシロキサンオリゴマー (但し、Rがクロロ化炭化水素基であるものを含まない) からなることを特徴とする洗浄剤。

【請求項2】 Rが炭素原子数3以下のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の洗浄剤。

【請求項3】 請求項1記載のオルガノシロキサンオリゴマーと、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤およびエステル系溶剤からなる群から選ばれる溶剤との混合物であることを特徴とする洗浄剤。

【請求項4】 半導体、金属、セラミックス、ガラスおよびプラスチックからなる群から選ばれる材料を洗浄対象物とすることを特徴とする請求項1または請求項3記載の洗浄剤。

【請求項5】 洗浄対象物を請求項1もしくは請求項3記載の洗浄剤で洗浄後、該洗浄剤を除去することを特徴とする洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分岐状のオルガノシロキサンオリゴマーからなる洗浄剤およびそれを用いる洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子部品、半導体部品、金属部品、ガラス部品等の各種工業部品の製造工程や加工工程においては、フロン113に代表されるフロン系溶剤やトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素系溶剤が油污等除去するための洗浄剤として広く使用されてきたが、環境上の問題がクローズアップされ、これらに代わる新しい洗浄剤の開発が不可欠となっていた。一方、特開平6-108095号公報にはフルオロアルキル基を有する有機ケイ素化合物を含んでなる洗浄剤が提案されているが、この洗浄剤は表面張力が低く洗浄作用に優れる特徴を有するものの、製造に用いる原料・工程が特殊でありコストが高いという問題がある。また、特開平7-216387号公報には、直鎖状または環状の低分子量ポリオルガノシロキサンが洗浄剤として提案されているが、この洗浄剤は、従来のフロン洗浄剤ほどの洗浄作用がなく、表面張力がさほど低くないので微細な間隙に存在する汚れを除去しにくいという欠点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記問題を解消するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、表面張力が低く洗浄作用に優れるオルガノシロキサンオリゴマー系の洗浄剤およびそれを用いる洗浄方法を提供することにある。

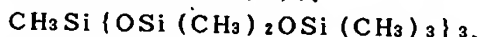
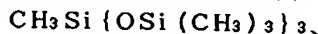
## 【0004】

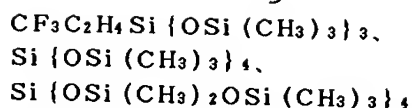
【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式:  $\text{RSi}\{(\text{OSiR}_2)\text{xR}\}_3$  (式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、xは1~3の整数である。) で表されるオルガノシロキサンオリゴマー、および、一般式:  $\text{Si}\{(\text{OSiR}_2)\text{yR}\}_4$  (式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、yは1~3の整数である。) で表されるオルガノシロキサンオリゴマーから選ばれた少なくとも1種のオルガノシロキサンオリゴマー (但し、Rがクロロ化炭化水素基であるものを含まない) からなることを特徴とする洗浄剤、また、このオルガノシロキサンオリゴマーと炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、およびエステル系溶剤から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と混合物であることを特徴とする洗浄剤、および、洗浄対象物を上記洗浄剤で洗浄後、該洗浄剤を除去することを特徴とする洗浄方法に関する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明のオルガノシロキサン洗浄剤は、一般式:  $\text{RSi}\{(\text{OSiR}_2)\text{xR}\}_3$  で表されるオルガノシロキサンオリゴマー、および、一般式:  $\text{Si}\{(\text{OSiR}_2)\text{yR}\}_4$  で表されるオルガノシロキサンオリゴマーからなる群から選択される。上式中、Rは同種または異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり (但し、クロロ化炭化水素基を含まない)、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基; シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基; フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基; ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基; トリフルオロプロピル基、ノナフルオロヘキシル基等のフルオロアルキル基が例示される。この中でも常温で液状を呈する点、微細な間隙への浸透性の点、洗浄後の除去のし易さの点から炭素原子数3以下のアルキル基、特にメチル基が好ましい。xとyは1~3の整数であり、好ましくは1である。

【0006】 このようなオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤としては、下記構造式で示されるオルガノシロキサンオリゴマーおよびそのメチル基の一部もしくは全部をエチル基、プロピル基のような他の炭化水素基で置換したオルガノシロキサンオリゴマーが例示される。





【0007】本発明で使用される分岐状オルガノシロキサンオリゴマーは、例えば、下記の方法によって製造される。

(1) トリオルガノハロゲンシランの共加水分解による方法

トリメチルククロシラン、フェニルトリクロシランおよび水との共加水分解反応をパーフルオロアルカンスルホン酸のような酸平衡触媒存在下で行い、トリス(トリメチルシロキシ)フェニルシランを得る(特開平49-81351号)。

(2) ジオルガノジヒドロキシシランとトリオルガノクロシランの縮合反応

ジフェニルシランジオールとトリメチルククロシランを縮合反応させてジフェニルビス(トリメチルシロキシ)シランを得る(英国特許第586956号)。

(3) クロシランとジシロキサンとの反応

オルガノトリクロシランとヘキサオルガノジシロキサンを無機酸とルイス酸の混酸存在下で再平衡化させ、オルガノトリクロシラン中の塩素原子がヘキサオルガノジシロキサン中のトリオルガノシロキシ基で置換された生成物を得る(特開平2-247186号)。

\* (4) オルガノトリアルコキシシランまたはオルガノトリアシロキシシランとヘキサオルガノジシロキサンとの反応

アルコキシシリル基またはアリールオキシシリル基含有シリコン化合物中のアルコキシ基またはアリールオキシ基を酸触媒およびカルボン酸存在下、ヘキサオルガノジシロキサン中のシロキシ基で置換することにより、あるいは、アシロキシシリル基含有シリコン化合物中のアシロキシ基を酸触媒およびアルコールまたはフェノール類存在下、ジシロキサン中のシロキシ基で置換することにより、分岐状オルガノオリゴシロキサンを得る。これらの製造方法のうち、温和な反応条件で進行し、高選択的にかつ高収率で目的物が得られるため、上記(4)の方法が好ましい。

【0008】本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤は、例えば、特開平7-216387号で提案されている直鎖状または環状のポリオルガノシロキサンからなる洗浄剤に比べて、表1に示されるように特性が異なり、特に表面張力が低く、微細な隙への浸透性に優れており、洗浄作用および液切り洗浄作用に優れているという特徴がある。

【0009】

【表1】

	本発明品		従来品				
	T4	T5	L3	L4	L5	D4	D5
シロキサン							
沸点(℃)	191	222	153	194	230	176	211
融点(℃)	-74	-53	-62	-68	-81	18	-44
引火点(℃)	55	76	37	63	79	57	77
表面張力(mN/m)	17.2	17.4	18.6	19.4	19.9	18.8	20.8
粘度(cP)	1.34	2.58	1.2	1.94	2.81	2.53	6.72
密度(g/cc)	0.867	0.887	0.839	0.864	0.887	0.972	0.973

(注) 表面張力、粘度、密度は25℃における値である。

T4:  $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_3)_3$

T5:  $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_4$

L3:  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OSiMe}_3$

L4:  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{OSiMe}_3$

L5:  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{OSiMe}_3$

D4: 環状テトラシロキサン、 $(\text{OSiMe}_2)_4$

D5: 環状ペンタシロキサン、 $(\text{OSiMe}_2)_5$

Me: メチル基

【0010】本発明の上記オルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤には、用途に応じてその他の溶剤を配合することができる。例えば、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、およびエステル系溶剤であり、これらのうちの1種または数種類を洗浄※50

※剤重量の1重量%~80重量%含有してもよい。該炭化水素系溶剤としては、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソパラフィン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素が例示される。アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールが例示される。エーテル系溶剤としては、エチルエーテル、プロピルエーテルが例示される。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルイソブチルケトンが例示される。エステル系溶剤としては、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルのようなアルキルカルボン酸エステルが例示される。さらには、多価アルコールのエーテルもしくはエステルである溶剤、例えば、ダワノールとして市販されているプロピレングライコールアルキルエーテル、プロピレングライコールアル

キルエーテルアセテート、プロピレングライコールジアセテート、プロピレングライコールジアルキルエーテル、あるいは、エチレングライコールアルキルエーテル、エチレングライコールアルキルエーテルアセテート、エチレングライコールジアセテート、エチレングライコールジアルキルエーテルが例示される。

【0011】また、本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤には、必要に応じて洗浄力を向上するために界面活性剤を添加してもよい。その添加料量は、0.1重量%~30重量%が好ましい。かかる界面活性剤としては、従来公知のノニオン系界面活性剤、ポリオキシアリケン変性オルガノポリシロキサンが例示される。また、本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤は、水および親水性有機溶剤もしくは界面活性剤との混合物にして洗浄に供してもよい。

【0012】本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤は、各種の洗浄方法に使用することができる。例えば、手拭き、浸せき洗浄、噴霧洗浄、揺動洗浄、超音波洗浄、蒸気洗浄等が挙げられる。洗浄対象物を直接洗浄するだけでなく、他の洗浄剤、例えば水や水系洗浄剤、あるいはエタノールやイソプロピルアルコール、アセトン、トルエン、キシレンのような非水系洗浄剤で予備洗浄後、まだ濡れている間に本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤で洗浄してもよい。すなわち、液切り洗浄に使用してもよい。洗浄対象物に付着しているオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤は、風乾、熱風乾燥、減圧乾燥、洗浄対象物の加温等によって除去すればよい。

【0013】本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤は、分岐状構造を有しているので表面張力が低く、洗浄性や液切り洗浄性が良好であり、特に微細な間隙に存在する汚れ、特に油性の汚れを効率よく除去することができ、また、微細な間隙に存在する水や、溶剤（例えば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール）を容易に置換することができる。しかも、洗浄対象物、特にプラスチックに与える悪影響は殆どない。また、塩素原子を持たないため、金属を腐食したり、オゾン層破壊問題や地球温暖化問題を引き起こすこともない。したがって、本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤および該洗浄剤による洗浄方法は、グリー

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明す

る。

【0015】

【合成例1】窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、ヘキサメチルジシロキサン931グラム（5.75モル）、酢酸345グラム（5.75モル）およびトリフルオロメタンスルホン酸0.5グラムを投入し、40℃に加熱した。攪拌しながら475グラム（3.5モル）のメチルトリメトキシシランを1時間かけて滴下し、滴下終了後40~50℃で3時間加熱還流した。アンモニア水0.45グラムを添加して中和を行った後、低沸点物を加熱減圧留去した。残留物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットルで2回水洗し、さらに100ミリリットルの水で2回水洗した。分液して得られた有機層にトルエン100ミリリットルを添加し、共沸脱水後減圧蒸留を行って83~87℃/28~30mmHgの留分714グラムを得た。核磁気共鳴分析（NMR）および赤外吸光分析（IR）の結果から、このものはメチルトリス（トリメチルシロキシ）シランであることがわかった。GLC純度は92%であった。

【0016】

【合成例2】窒素置換した攪拌装置付き4つ口フラスコに、ヘキサメチルジシロキサン900グラム（5.57モル）、酢酸470グラム（7.82モル）およびトリフルオロメタンスルホン酸0.5グラムを投入し、40℃に加熱した。攪拌しながら384グラム（2.5モル）のテトラメトキシシランを1時間かけて滴下し、滴下終了後40~50℃で4.5時間加熱還流した。アンモニア水0.45グラムを添加して中和を行った後、静置して相分離させた。下層を除き、上層から低沸点物を加熱減圧留去した。残留物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットルで2回水洗し、さらに100ミリリットルの水で3回水洗した。分液して得られた有機層にトルエン100ミリリットルを添加し、共沸脱水後減圧蒸留を行って108~110℃/28~30mmHgの留分716グラムを得た。核磁気共鳴分析（NMR）および赤外吸光分析（IR）の結果から、このものはテトラキス（トリメチルシロキシ）シランであることがわかった。GLC純度は87%であった。

【0017】

【実施例1】~

【実施例4】シリコーンオイルと増潤剤からなるシリコーングリース（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製SH14）をガラススライドにこすりつけた後、本発明の種々の洗浄剤中に25℃で3分間浸せきした。目視によって、シリコーングリースの除去された程度を観察した。その結果を表2に示した。

【0018】

【比較例1】~

【比較例2】なお、比較のため、直鎖状ジメチルシロキサンオリゴマーであるL3と、環状ジメチルシロキサン

であるD4を洗浄剤として実施例と同様な洗浄試験を行った。その結果を表2に示した。

\*【0019】

\*【表2】

	洗浄剤成分	割合 (wt%/wt%)	洗浄結果
実施例1	T4	100	○
実施例2	T5	100	○
実施例3	T4/イソパラフィン	70/30	○
実施例4	T5/イソパラフィン	70/30	○
比較例1	L3	100	△
比較例2	D4	100	△

(注)

イソパラフィン：エクソン化学社製アイソパーG。  
但し、表2中、○は、肉眼で見える洗浄残りが無いことを示す。△は、肉眼で見える洗浄残りが有ることを示す。

【0020】

【実施例5】～

【実施例8】2枚のガラススライドの間にカバーガラス（厚み規格：0.12～0.17mm）及び、その間隙に水性インクで着色した水を挟み両端をクリップで止めたものを、  
本発明の種々の洗浄剤中に浸せきした。10分間に60※

※回引き上げ／浸せきを繰り返した後に引き上げ、挟んだ着色水の落ち具合を目視により観察した。その結果を表3に示した。

【0021】

【比較例3】～

【比較例4】なお、比較のため、直鎖状ジメチルシロキサンオリゴマーであるL3と、環状ジメチルシロキサンであるD4を洗浄剤として実施例と同様な洗浄試験を行った。その結果を表3に示した。

【0022】

【表3】

	洗浄剤成分	割合 (wt%/wt%)	洗浄結果
実施例5	T4	100	○
実施例6	T5	100	○
実施例7	T4/イソパラフィン	70/30	○
実施例8	T5/イソパラフィン	70/30	○
比較例3	L3	100	△
比較例4	D4	100	△

(注) イソパラフィン：エクソン化学社製アイソパーG  
但し、表2中、○は、肉眼で見える洗浄残りが半分以下であることを示す。△は、肉眼で見える洗浄残りが半分以下であることを示す。

【0023】

【発明の効果】本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤は、低重合度であり、分岐状構造を有しているため表面張力が低く、洗浄性や液切り洗浄性が良好である★

30★り、特に微細な間隙に存在する汚れや、特に油性の汚れを効率的に除去することができ、また、微細な隙間に存在する水や液体を容易に置換し除去することができる。したがって、本発明のオルガノシロキサンオリゴマー系洗浄剤による洗浄方法は、半導体、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、ゴム等の各種材料からなる各種部材や、工業部品、工業製品の洗浄や液切り洗浄に有効であるという特徴を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

(C11D 10/02  
1:82  
3:43)

(72)発明者 三上 隆三

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部部内

(72)発明者 大川 直

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部部内